






Thermoplastic molding compositions on the basis of oxymethylene polymers

Patent number: DE2818240
Publication date: 1979-11-08
Inventor: BURG KARLHEINZ DR; SCHMIEDER WERNER DR;
WOLTERS ERNST DR
Applicant: HOECHST AG
Classification:
- **international:** C08L59/02; C08L67/00; C08L75/04; C08L23/00
- **european:** C08L59/02
Application number: DE19782818240 19780426
Priority number(s): DE19782818240 19780426

Also published as:

 EP0004973 (A1)
 US4277577 (A1)
 JP54155248 (A)
 ES479794 (A)
 EP0004973 (B1)

Abstract not available for DE2818240

Abstract of corresponding document: **US4277577**

The invention provides a molding composition of a mixture of an oxymethylene polymer, an elastomer having a softening temperature of below the crystallite melting point of the oxymethylene polymer and a second order transition temperature of from -120 DEG to +30 DEG C., and a segmented thermoplastic copolyester. The molding composition of the invention is distinguished by improved mechanical properties, especially with respect to the impact strength.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

51

Int. Cl. 2:

C 08 L 59/02

19 **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

C 08 L 67/00

C 08 L 75/04

C 08 L 23/00

DEUTSCHES PATENTAMT



DE 28 18 240 A 1

11

Offenlegungsschrift 28 18 240

21

Aktenzeichen:

P 28 18 240.3

22

Anmeldetag:

26. 4. 78

43

Offenlegungstag:

8. 11. 79

30

Unionspriorität:

32 33 31 —

54

Bezeichnung:

Thermoplastische Formmassen auf Basis von Polyoxymethylenen

71

Anmelder:

Hoechst AG, 6000 Frankfurt

72

Erfinder:

Burg, Karlheinz, Dr., 6200 Wiesbaden; Schmieder, Werner, Dr.,
6233 Kelkheim; Wolters, Ernst, Dr., 6240 Königstein

DE 28 18 240 A 1

Patentansprüche

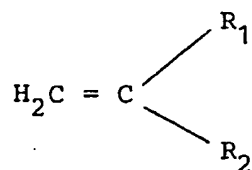
1. Formmasse, bestehend aus einer Mischung von
- 5 A) 99,89 bis 60 Gew.-% eines Polyoxymethylens,
- B) 0,1 bis 40 Gew.-% eines Elastomers mit einer Erweichungstemperatur unterhalb des Kristallitschmelzpunktes des Polyoxymethylens gemäß A) und mit einer
- 10 Einfriertemperatur von -120°C bis $+30^{\circ}\text{C}$ und
- C) 0,01 bis 20 Gew.-% eines segmentierten, thermoplastischen Copolyesters oder eines Polyurethans.
- 15 2. Formmasse gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente A eine reduzierte spezifische Viskosität von 0,5 bis $1,5 \text{ dl} \cdot \text{g}^{-1}$ besitzt.
3. Formmasse gemäß Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente A ein Copolymeres aus Trioxan
- 20 und einer Verbindung der Formel
- $$\text{CH}_2 - \underbrace{\overline{\text{CR}}^1 \overline{\text{H}}_x - \overline{\text{O}} - (\text{CR}^2 \text{H})_z - \overline{\text{Y}}_y}_{\text{---}} - \text{O}$$
- 25 ist, in der (A) R^1 und R^2 gleich oder verschieden sind und jeweils ein Wasserstoffatom, einen aliphatischen Alkylrest mit 1 bis 6, vorzugsweise 1, 2, 3 oder 4 Kohlenstoffatomen oder einen Phenylrest bedeuten und
- 30 (a) x gleich 1, 2 oder 3 und y gleich Null ist oder (b) x gleich Null, y gleich 1, 2 oder 3 und z gleich 2 ist oder (c) x gleich Null, y gleich 1 und z gleich 3, 4, 5 oder 6 ist, oder (B) R^1 einen Alkoxymethylrest mit 2 bis
- 35 Phenoxy-methylrest bedeutet, wobei x gleich 1 und y gleich

909845/0105

ORIGINAL INSPECTED

Null ist und R^2 die obengenannte Bedeutung hat.

4. Formmasse nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente B ein Homo- oder Copolymerisat
5 von olefinisch ungesättigten Verbindungen der Formel



10

ist, in der R_1 ein Wasserstoffatom oder ein Methyl- oder Ethylrest ist und R_2 ein Wasserstoffatom, eine Carboxylgruppe oder die entsprechenden Salze mit einem Metall der
15 I. bis III. Gruppe des periodischen Systems, eine Alkylcarboxylgruppe mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen, eine Acyloxygruppe mit 2 bis 5 Kohlenstoffatomen, eine Cyano-
gruppe, ein Phenylrest oder ein Vinylrest bedeutet.

20

5. Formmasse nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente B ein durchschnittliches Molekulargewicht zwischen 5000 und 150.000 besitzt.
- 25 6. Formmasse nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente C ein Copolyester ist, bestehend aus
- a) 75 bis 35 Gew.-% Einheiten eines Esters aus mindestens einer aromatischen Dicarbonsäure mit einem Molekulargewicht von höchstens 300 und einem Diol mit einem
30 Molekulargewicht von 350 bis 8000 und

b) 25 bis 65 Gew.-% Einheiten eines Esters aus mindestens einer aromatischen Dicarbonsäure mit einem Molekulargewicht von höchstens 300 und einem Diol mit einem Molekulargewicht von höchstens 250.

5

7. Formmasse nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente C ein Polyurethan ist, hergestellt aus Polyethern oder Polyestern mit OH-Endgruppen, Kettenverlängerungsmitteln und aromatischen oder aliphatischen Polyisocyanaten.

10

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT HOE 78/F 083/25.4.1978/Dr. ZR/be

Thermoplastische Formmassen auf Basis von Polyoxymethylenen

Thermoplastische Formmassen auf Basis von Polyoxymethylen, d.h. von Oxymethylen-Homopolymeren und Oxymethylen-Copolymeren, sind seit langem als Werkstoffe bekannt, die vor allem auf technischem Sektor Anwendung gefunden haben. Es ist weiter-
5 hin bekannt, daß durch Mischen dieser Polyoxymethylene mit geeigneten Elastomeren, z.B. mit Polyestern aus aliphatischen Dicarbonsäuren und α,ω -Diolen gemäß US-Patentschrift 37 95 715 oder mit Copolyestern aus aromatischen Dicarbonsäuren und Diolen verschiedenen Molekulargewichts gemäß
10 DE-OS 24 49 343 oder mit Copolymeren aus Ethylen und Vinylacetat bzw. Acrylestern gemäß DE-OS 17 69 560 oder mit Polyurethanen aus Polyhydroxylverbindungen, Polyisocyanaten und Kettenverlängerungsmitteln gemäß DE-PS 11 93 240, Produkte erhalten werden, deren Schlagzähigkeiten im Vergleich zu nicht

modifiziertem Polyoxymethylen verbessert sind.

Nachteilig bei diesen bekannten Zweier-Gemischen ist insbesondere, daß ein Teil der mechanischen Eigenschaften, vor
5 allem die Schlagzähigkeit der daraus hergestellten Formkörper für viele Anwendungszwecke noch nicht ausreichend ist, daß weiterhin die Verarbeitungsbreite dieser Zweier-Gemische ziemlich eng ist und daß bei deren Herstellung erhebliche Scherkräfte zur Homogenisierung erforderlich sind.

10

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, insbesondere die vorstehenden Nachteile zu beseitigen.

Zur Lösung dieser Aufgabe werden Dreier-Gemische vorgeschlagen, die neben dem Polyoxymethylen spezielle Elastomerkomponenten und spezielle Verarbeitungshilfsmittel enthalten.
15

Die Erfindung betrifft demnach thermoplastische Formmassen
20 auf Polyoxymethylenbasis, bestehend aus einer Mischung von

- A) 99,89 bis 60 Gew.-% eines Polyoxymethylens,
- 25 B) 0,1 bis 40 Gew.-% eines Elastomeren mit einer Erweichungstemperatur unterhalb des Kristallitschmelzpunktes des Polyoxymethylens gemäß A und mit einer Einfriertemperatur von -120°C bis $+30^{\circ}\text{C}$ und
- 30 C) 0,01 bis 20 Gew.-% eines segmentierten, thermoplastischen Copolyesters oder eines Polyurethans.

Der Anteil des als Komponente A verwendeten Polyoxymethylens beträgt vorzugsweise 99,49 bis 80 Gew.-%, der Anteil der Elastomerkomponente B vorzugsweise 0,5 bis 20 Gew.-% und der
35 Anteil des Verarbeitungshilfsmittels C vorzugsweise 0,01 bis

10 Gew.-%.

Besonders gute Ergebnisse werden mit einer Mischung erhalten,
die sich aus 98,5 bis 90 Gew.-% der Komponente A, 1,0 bis
5 10 Gew.-% der Komponente B und 0,05 bis 5 Gew.-% der Komponente C zusammensetzt.

Die Komponenten A, B und C können ihrerseits aus Polymer-
oder Copolymergemischen bestehen, die jeweils den im folgen-
10 den gegebenen Beschreibungen für A, B und C genügen.

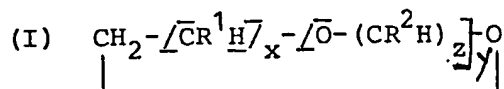
Unter den als Komponente A verwendeten Polyoxymethylenen
werden insbesondere Homopolymere von Formaldehyd oder Tri-
oxan oder Trioxan-Copolymere verstanden, die vorzugsweise
15 eine lineare Struktur aufweisen.

Homopolymere von Formaldehyd oder Trioxan sind dabei solche
Formaldehyd- oder Trioxan-Homopolymere, deren Hydroxyl-End-
gruppen in bekannter Weise chemisch, z.B. durch Veresterung
20 oder Veretherung, gegen Abbau stabilisiert sind.

Unter Trioxan-Copolymeren sind Copolymere aus Trioxan und
cyclischen Ethern, cyclischen Acetalen und/oder linearen
Polyacetalen zu verstehen, die primäre Alkoholgruppen auf-
25 weisen.

Als Comonomere für Trioxan kommen a) cyclische Ether mit
3, 4 oder 5, vorzugsweise 3 Ringgliedern, b) von Trioxan
verschiedene cyclische Acetale mit 5 bis 11, vorzugsweise
30 5, 6, 7 oder 8 Ringgliedern und c) lineare Polyacetale,
jeweils in Mengen von 0,1 bis 20, vorzugsweise 0,5 bis
10 Gew.-%, in Frage. Am besten eignen sich Copolymere aus
99 bis 95 Gew.-% Trioxan und 1 bis 5 Gew.-% einer der vor-
genannten Cokomponenten.

Als Comonomere für Trioxan sind besonders Verbindungen der Formel



nachträglich geändert

- 5 geeignet, in der (A) R^1 und R^2 gleich oder verschieden sind und jeweils ein Wasserstoffatom, einen aliphatischen Alkylrest mit 1 bis 6, vorzugsweise 1, 2, 3 oder 4 Kohlenstoffatomen oder einen Phenylrest bedeuten und (a) x gleich 1, 2
10 oder 3 und y gleich Null ist oder (b) x gleich Null, y gleich 1, 2 oder 3 und z gleich 2 ist oder (c) x gleich Null, y gleich 1 und z gleich 3, 4, 5 oder 6 ist, oder (B) R^1 einen Alkoxyethylrest mit 2 bis 6, vorzugsweise 2, 3 oder 4 Kohlenstoffatomen oder einen Phenoxyethylrest bedeutet, wo-
15 bei x gleich 1 und y gleich Null ist und R^2 die obengenannte Bedeutung hat.

Als cyclische Ether kommen vor allem Epoxide, z.B. Ethylenoxid, Styroloxid, Propylenoxid und Epichlorhydrin sowie
20 Phenylglycidylether in Frage.

Als cyclische Acetale eignen sich vor allem cyclische Formale von aliphatischen oder cycloaliphatischen α, ω -Diolen mit 2 bis 8, vorzugsweise 2, 3 oder 4 Kohlenstoffatomen,
25 deren Kohlenstoffkette in Abständen von 2 Kohlenstoffatomen durch ein Sauerstoffatom unterbrochen sein kann, z.B. Glykolformal (1,3-Dioxolan), Propandiolformal (1,3-Dioxan), Butandiolformal (1,3-Dioxepan), und Diglykolformal (1,3,6-Trioxocan) sowie 4-Chlormethyl-1,3-dioxolan und Hexandiolformal
30 (1,3-Dioxonan).

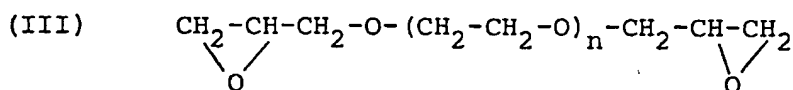
Auch ungesättigte Formale wie Butendiolformal (1,3-Dioxacyclohepten- $\overline{57}$) kommen in Frage.

35 Als lineare Polyacetale eignen sich sowohl Homo- oder Copoly-

Als zusätzliche Comonomere für Trioxan werden gegebenenfalls noch Verbindungen mit mehreren polymerisierbaren Gruppen im Molekül, z.B. Alkylglycidylformale, Polyglykoldiglycidylether, Alkandioldiglycidylether oder Bis(alkantriol)-triformale, verwendet, und zwar in einer Menge von 0,05^{bis} bis 5⁵ vorzugsweise 0,1 bis 2 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmonomermenge.

$$20 \quad (II) \quad R^1-O-CH_2-O-CH_2-\underset{\substack{| \\ O}}{CH-CH_2}$$

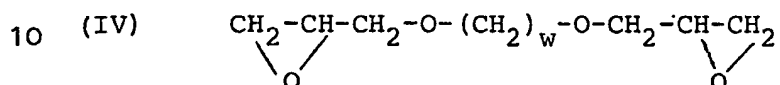
30 Als Polyglykoldiglycidylether werden Verbindungen der Formel (III) bezeichnet



in der n eine ganze Zahl von 2 bis 5 bedeutet. Insbesondere eignen sich Polyglykoldiglycidylether der vorstehenden Formel, in der n 2 oder 3 bedeutet, z. B. Diethylenglykoldiglycidylether und Triethylenglykol-diglycidylether.

5

Als Alkandioldiglycidylether werden Verbindungen der Formel (IV) bezeichnet

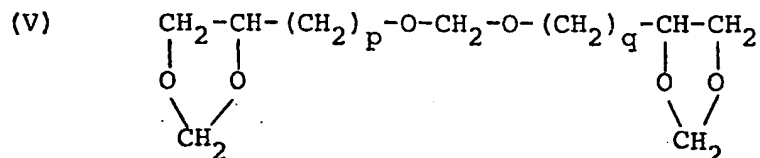


in der w eine ganze Zahl von 2 bis 6, vorzugsweise 2, 3 oder 4 bedeutet.

15 Insbesondere geeignet ist Butandioldiglycidylether.

Unter Bis(alkantriol)-triformalen werden Verbindungen mit einer linearen und zwei cyclischen Formalgruppen verstanden, insbesondere Verbindungen der Formel (V)

20



25

in der p und q jeweils eine ganze Zahl von 3 bis 9, vorzugsweise 3 oder 4, bedeuten. Es eignen sich vor allem symmetrische Bis-(alkantriol)-triformale der vorgenannten Formel, in der p und q die gleiche Zahl bedeuten, z. B. Bis(1,2,5-pentantriol)-triformal und vorzugsweise Bis(1,2,6-hexantriol)-triformal.

30

Die Werte für die reduzierte spezifische Viskosität (RSV-Werte) des Polyoxymethylens betragen im allgemeinen 0,3 bis 2,0 dl · g⁻¹, vorzugsweise 0,5 bis 1,5 dl · g⁻¹ (gemessen in Butyrolacton, stabilisiert mit 2 Gew.-% Diphenylamin bei 5 140°C in einer Konzentration von 0,5 g/100 ml).

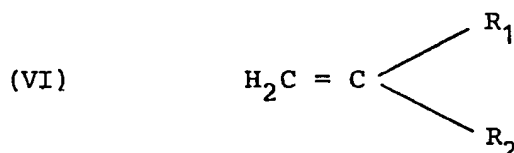
Die Kristallitschmelzpunkte der Polyoxymethylene liegen im Bereich von 140 bis 180°C, vorzugsweise 150 bis 170°C; ihre 10 Dichten betragen 1,38 bis 1,45 g · ml⁻¹, vorzugsweise 1,40 bis 1,43 g · ml⁻¹ (gemessen nach DIN 53 479).

Die erfindungsgemäß verwendeten, vorzugsweise binären oder ternären Trioxan-Copolymeren werden in bekannter Weise durch 15 Polymerisieren der Monomeren in Gegenwart kationisch wirksamer Katalysatoren bei Temperaturen zwischen 0 und 100°C, vorzugsweise zwischen 50 und 90°C, hergestellt (vgl. z.B. US-Patentschrift 30 27 352). Als Katalysatoren werden hierbei beispielsweise Lewissäuren, z. B. Bortrifluorid und 20 Antimonpentafluorid, und Komplexverbindungen von Lewisäuren, vorzugsweise Etherate, z.B. Bortrifluoriddiethyletherat und Bortrifluorid-di-tert.-butyl-etherat, verwendet. Ferner sind geeignet Protonensäuren, z.B. Perchlorsäure, sowie salzartige Verbindungen, z.B. Triphenylmethylhexa- 25 fluorophosphat, Triethyloxoniumtetrafluoroborat oder Acetylperchlorat. Die Polymerisation kann in Masse, Suspension oder Lösung erfolgen. Zur Entfernung instabiler Anteile werden die Copolymeren zweckmäßigerweise einem thermischen oder hydrolytischen kontrollierten, partiellen Abbau bis zu 30 primären Alkoholendgruppen unterworfen (vgl. US-Patentschriften 31 03 499 und 32 19 623).

Die erfindungsgemäß verwendeten Homopolymeren des Formaldehyds oder des Trioxans werden ebenfalls in bekannter 35 Weise durch katalytisches Polymerisieren des Monomeren hergestellt (vgl. z.B. US-Patentschriften 27 68 994 und

und 29 89 505).

Unter den als Komponente B verwendeten Elastomeren werden vorzugsweise Homo- und Copolymerisate von olefinisch ungesättigten Verbindungen der Formel (VI) verstanden:



10

in der R_1 ein Wasserstoffatom oder ein Methyl- oder Ethylrest ist und R_2 ein Wasserstoffatom, eine Carboxylgruppe oder die entsprechenden Salze mit einem Metall der I. bis III. Gruppe des periodischen Systems, insbesondere Alkali-, Erdalkali- oder Zinksalze, eine Alkylcarboxygruppe mit 2 bis 10, vorzugsweise 2 bis 5 Kohlenstoffatomen, eine Acyloxygruppe mit 2 bis 5, vorzugsweise 2 oder 3 Kohlenstoffatomen, eine Cyanogruppe, einen Phenylrest oder einen Vinylrest bedeutet und deren Erweichungstemperatur unterhalb des Kristallitschmelzpunktes des jeweiligen Polyoxymethylens, vorzugsweise zwischen $+50^\circ\text{C}$ und $+160^\circ\text{C}$, und deren Einfriertemperatur zwischen -120°C und $+30^\circ\text{C}$, vorzugsweise zwischen -80°C und 0°C liegt.

Als Beispiele seien genannt:

1. Homo- und Copolymerisate von α -Olefinen, z.B. Polyethylen, Ethylen/Propylen-Copolymerisate, Ethylen/Acrylsäureester-Copolymerisate, Ethylen/Methacrylsäureester-Copolymerisate, Ethylen/Acrylsäure-Copolymerisate. Besonders geeignet sind Polyethylen sowie Copolymerisate aus Ethylen mit Vinylacetat und Copolymerisate aus Ethylen mit Acrylsäureester, vorzugsweise der Methyl-,

Ethyl-, Butyl- oder 2-Ethylhexylacrylsäureester, in denen der Gewichtsanteil des Ethylens zwischen 40 und 90, vorzugsweise zwischen 50 und 80 % liegt.

- 5 2. Homo- und Copolymerisate von 1,3-Dienen mit 4 oder 5 Kohlenstoffatomen, z.B. Polybutadien, Polyisopren, Butadien/Styrol-Copolymere, Butadien/Acrylnitril-Copolymere.
- 10 3. Homo- und Copolymerisate von Vinylestern, z.B. Polyvinylacetat, Polyvinylpropionat, Polyvinylbutyrat.
4. Homo- und Copolymerisate von Acryl- und Methacrylsäureestern, z.B. Polyethylacrylat, Polybutylacrylat, Polybutylmethacrylat, Polyhexylmethacrylat, Poly-2-ethylhexylmethacrylat, Polyoctylmethacrylat.
- 15

- Die Molekulargewichte (Gewichtsmittel) der erfindungsgemäß eingesetzten Elastomeren können in weiten Grenzen
- 20 schwanken. Geeignet sind Produkte mit einem Molekulargewicht von 1000 bis 1 000 000, vorzugsweise von 1000 bis 300 000; besonders gute Ergebnisse wurden mit Mischkomponenten erhalten, die Molekulargewichte zwischen 5000 und 150 000 besitzen. Die Schmelzindices (bei 190°C und 2,16 kp
 - 25 Belastung) liegen im allgemeinen zwischen 1 g/10 Min. und 1000 g/10 Min., vorzugsweise 10 g/10 Min. und 500 g/10 Min..

- Unter den als Komponente C verwendeten Verarbeitungshilfsmitteln werden segmentierte, thermoplastische Copolyester
- 30 oder Polyurethane verstanden, die im allgemeinen elastomeren Charakter haben und eine Durometer-Härte (ASTM-D-2240) zwischen A 75 und A 96 bzw./und zwischen D 40 und D 72 aufweisen.

Die RSV-Werte (gemessen in einer Phenol/Tetrachlorkohlenstoff-Mischung im Gewichtsverhältnis 3 : 2 bei 25°C in einer Konzentration von 1 g/100 ml) betragen in der Regel 0,8 bis 3,2 dl · g⁻¹, vorzugsweise 1,5 bis 3,0 dl · g⁻¹.

5

Die Copolyester bestehen aus a) langkettigen Estereinheiten und b) kurzkettigen Estereinheiten, welche über Esterbindungen in Kopf-Schwanz-Verknüpfung miteinander verbunden sind. Der Anteil der langkettigen Estereinheiten beträgt
10 vorzugsweise 70 bis 50 Gew.-% und der der kurzkettigen Estereinheiten vorzugsweise 30 bis 50 Gew.-%. Die Ester-
einheiten liegen in statistischer Verteilung in den Copoly-
estermakromolekülen vor.

- 15 Als Säurekomponente sowohl in den langkettigen als auch in den kurzkettigen Estereinheiten dienen aromatische Dicarbonsäuren mit Molekulargewichten von höchstens 300, vorzugsweise von 166 bis 250. Insbesondere eignen sich aromatische Dicarbonsäuren mit 8 bis 16, vorzugsweise 8 bis 12
20 Kohlenstoffatomen. Als Beispiel seien genannt die Phenylen-dicarbonsäuren Terephthalsäure und Isophthalsäure sowie Naphthalin-1,5-dicarbonsäure, Naphthalin-2,6-dicarbonsäure, Naphthalin-2,7-dicarbonsäure, 4,4'-Dicarboxy-diphenyl, Bis(4-carboxyphenyl)-methan, Bis(4-carboxyphenyl)-ethan,
25 Bis(4-carboxyphenyl)-ether, Bis(4-carboxyphenyl)-sulfon, 1,2-Bis(4-carboxyphenyl)-ethan, Anthracen-5,10-dicarbonsäure, Anthracen-1,4-dicarbonsäure, Anthracen-1,5-dicarbonsäure und Anthracen-2,6-dicarbonsäure. Anstelle der vorgenannten freien Säuren lassen sich auch die entsprechenden
30 Halogenide, vorzugsweise Chloride, oder Ester mit niederen Alkoholen, vorzugsweise Dimethylester verwenden. Die Dicarbonsäuren oder ihre Derivate werden entweder einzeln verwendet oder auch als Gemisch; bevorzugt ist ein Gemisch aus Terephthalsäure und Isophthalsäure.

Die langkettigen Estereinheiten enthalten als Alkoholkomponente Diole mit Molekulargewichten von 350 bis 8000, vorzugsweise von 600 bis 6000 (Zahlenmittel). Insbesondere eignen sich endständige Hydroxylgruppen aufweisende Homopolymere, Copolymere und Blockcopolymere von Alkylenoxiden mit 2 bis 9, vorzugsweise 2, 3, 4 oder 5 Kohlenstoffatomen im Ring, z.B. Poly(ethylenoxid), Poly(propylenoxid), Poly(butylen-1,2-oxid), Polyoxethan, Polyoxolan, Polyoxan, Polyoxepan, Polyoxocan und Polyoxonan sowie Ethylenoxid/Propylenoxid-Copolymere, Ethylenoxid/Oxolan-Copolymere und Ethylenoxid/Propylenoxid-Blockcopolymere. Geeignet sind auch lineare Polyformale mit endständigen Hydroxylgruppen, die durch Umsetzung von Formaldehyd mit einem oder mehreren aliphatischen Diolen mit 2 bis 9, vorzugsweise 2, 3, 4 oder 5 Kohlenstoffatomen hergestellt werden, z.B. Ethylenglykol-polyformal, Diethylenglykol-polyformal, Propandiol-(1,3)-polyformal, Butandiol-(1,2)-polyformal, Propandiol-(1,2)-polyformal, Butandiol-(1,4)-polyformal, Pentandiol-(1,5)-polyformal und Hexandiol-(1,6)-polyformal. Die Alkoholkomponente kann auch aus einem Gemisch von mehreren der vorgenannten Diole bestehen.

Die kurzkettigen Estereinheiten enthalten als Alkoholkomponente Diole mit einem Molekulargewicht von höchstens 250, vorzugsweise von 64 bis 150. Insbesondere eignen sich aliphatische Diole mit 2 bis 15, vorzugsweise 2 bis 8 Kohlenstoffatomen, z.B. Ethylenglykol, Diethylenglykol, Propandiol-(1,2), Propandiol-(1,3), 2,2-Dimethylpropandiol-(1,3), Butandiol-(1,4), Pentandiol-(1,5), Hexandiol-(1,6), Dekandiol-(1,10), 1,4-Dihydroxymethyl-cyclohexan und Bis-(4-hydroxymethylcyclohexyl)-methan. Die Alkoholkomponente kann auch aus einem Gemisch von mehreren der vorgenannten Diole bestehen. Falls die kurzkettigen Estereinheiten mehr

als eine Alkohol- und/oder Säurekomponente enthalten, müssen mindestens 50 % der Gesamtzahl der kurzkettigen Estereinheiten identisch sein.

- 5 Als Komponente C der erfindungsgemäßen Formmasse sind vor allem Copolyester geeignet, die aus Polyoxolan mit endständigen Hydroxylgruppen und einem Molekulargewicht (Zahlenmittel) von 800 bis 2000. Terephthalsäure, Isophthalsäure und Butandiol-(1,4) hergestellt sind.

- 10 Die Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten Copolyester erfolgt nach bekannten Verfahren (vgl. z.B. US-Patentschriften 30 23 192 und 36 51 014). Üblicherweise wird die Dicarbonsäure oder das Gemisch der Dicarbonsäuren in Form
15 der Dimethylester zusammen mit einem langkettigen Diol und einem Überschuß eines kurzkettigen Diols in Gegenwart eines Katalysators auf eine Temperatur von 150 bis 260°C erhitzt. Als Katalysator werden vor allem organische Titanate, z. B. Tetrabutyltitanat, verwendet, gegebenenfalls in Kombination
20 mit Magnesiumacetat oder Calciumacetat. Nach Entfernen des durch die Esteraustauschreaktion entstandenen Methanols und überschüssiger Reaktionskomponenten, vorzugsweise durch Destillation, wird der gebrauchsfertige elastomere Copolyester erhalten.

- 25 Weiterhin werden als Komponente C erfindungsgemäß Polyurethane eingesetzt, die sich in bekannter Weise nach dem Isocyanat-Polyadditionsverfahren herstellen lassen. Ihr Aufbau auf Grundlage der verschiedensten Polyisocyanate,
30 Polyhydroxylverbindungen mit Molekulargewichten (Zahlenmittel) von etwa 500 bis 4000 und Kettenverlängerungsmitteln, wie polyfunktionellen niedermolekularen Polyalkoholen, Polyaminen, Wasser, Hydrazinen, oxethylierten

- Harnstoffen, oxethylierten Polyphenolen oder aromatischen Polyaminen, ist bekanntlich in übersichtlicher Verfahrensweise durchführbar. Durch die Art der Reaktionskomponenten, deren Mengenverhältnis, die Temperaturführung, unterschied-
- 5 lich ablaufende, katalysierte oder unkatalysierte Kettenverlängerungs- und Verzweigungsreaktionen können der Aufbau und die Art der Endgruppe der hochmolekularen Polyadditionsprodukte überaus variabel gestaltet werden.
- 10 Die eingesetzten Produkte sind hochmolekulare Polyurethane, die aus Polyestern, Polyethern, wie Polyethylenglykolethern, Polypropylenglykolethern oder Polybutylenglykolethern, Polyesteramiden, Polythioethern oder Polyacetalen mit einem Molekulargewicht von 500 bis 4000 oder deren
- 15 Pfropfderivaten mit z.B. Acrylnitril, Vinylacetat. Vinylchlorid und aromatischen oder aliphatischen Polyisocyanaten und Kettenverlängerungsmitteln, wie niedermolekularen Glykolen oder Wasser, hergestellt worden sind. Sie sollen bevorzugt einen relativ geringen Verzweigungsgrad besitzen und innere
- 20 Viskositätswerte von 0,4 bis 2 (gemessen in Dimethylformamid bei 30°C) aufweisen; ihre Endgruppen können beispielsweise OH-, NCO-, Amino-, Hydrazin- bzw. substituierte Aminogruppen sein. Des weiteren können derartige bevorzugt verwendete Polyurethane innerhalb ihrer Ketten Urettdionringe
- 25 oder ungesättigte, polymerisierbare oder mit Schwefel vernetzbare Gruppierungen, wie z.B. Reste des Allylmonoglycerinethers bzw. 1,4-Butendiols, enthalten; ferner auch Reste von Verbindungen, die einer Vernetzungsreaktion mit Formaldehyd zugänglich sind, wie z.B. von oxethylierten aromatischen Polyphenolen, bis-hydroxy-ethyliertem Anilin,
- 30 m-Toluidin, Xylidin, hydroxy-alkylierten Harnstoffen, Urethanen oder Amiden.

Sofern die genannten verwendeten Polyurethanmassen einen merklichen Verzweigungs- bzw. Vernetzungsgrad besitzen, ist es vorteilhaft, wenn die Verzweigungen aus thermisch leichter sich ablösenden Bindungen, wie z.B. Allophanat- oder Biuretverzweigungen bestehen, wie sie z.B. durch Verwendung von orthosubstituierten Polyisocyanaten gemäß der französischen Patentschrift 13 39 349 aufgebaut werden können. Zu nennen sind aber auch kettenverlängerte Polyurethanmassen, die nach der Verfahrensweise der französischen Patentschrift 13 58 139 mit einem Überschuß von mehr als 500 % an Polyisocyanat hergestellt werden, wobei gegebenenfalls auch ungesättigte Polyhydroxylverbindungen und als Vernetzungsmittel polymerisationsfähige, monomere Vinylverbindungen mitverwendet werden können.

Die erfindungsgemäße Formmasse wird zweckmäßigerweise durch Mischen der Komponenten, die vorzugsweise jeweils in Form von Pulver oder Granulat vorliegen, und anschließendes Homogenisieren hergestellt. Das Mischen erfolgt üblicherweise bei Raumtemperatur, vorzugsweise bei einer Temperatur von 15 bis 30°C, und das Homogenisieren erfolgt in beliebigen heizbaren Mischwerken, z.B. Walzen, Kalandern, Knetern oder Extrudern, bei einer Temperatur oberhalb des Kristallit-schmelzpunktes des Polyoxymethylens, d.h. bei einer Temperatur von 150 bis 250°C, vorzugsweise von 170 bis 220°C; besonders günstig ist eine Temperatur von 175 bis 200°C. Alle Komponenten der erfindungsgemäßen Formmasse müssen sich in dem vorgenannten Temperaturbereich verarbeiten lassen. Bei der Homogenisierung kann unter Umständen eine partielle Vernetzung der Elastomerkomponente erfolgen, die aber in der Regel nicht nachteilig für die Eigenschaften der Mischung ist.

Die erfindungsgemäße Formmasse enthält gegebenenfalls noch die bekannten Zusatzstoffe, insbesondere Stabilisatoren und/oder Füllstoffe sowie Nukleierungsmittel, Antistatika, flammhemmende Mittel, Gleit- und Schmiermittel, Weichmacher, Pigmente, Farbstoffe, optische Aufheller oder Entformungshilfsmittel.

- Als Stabilisatoren gegen den Einfluß von Wärme eignen sich insbesondere Polyamide, Amide mehrbasiger Carbonsäuren, Amidine, z.B. Dicyandiamid, Hydrazine, Harnstoffe, Poly-(N-vinyllactame) und Erdalkalisalze von aliphatischen, vorzugsweise hydroxylgruppenhaltigen, ein- bis dreibasigen Carbonsäuren mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen, z.B. Calciumstearat, Calciumrizinoleat, Calciumlactat und Calciumcitrat.
- Als Oxidationsstabilisatoren werden vor allem Bisphenolverbindungen verwendet, vorzugsweise Diester von einbasigen 4-Hydroxyphenylalkansäuren, die 7 bis 13, vorzugsweise 7, 8 oder 9 Kohlenstoffatome aufweisen, mit Diolen, die 2 bis 6 Kohlenstoffatome enthalten. Als Lichtstabilisatoren sind α -Hydroxybenzophenonderivate und Benzotriazolderivate geeignet. Die Stabilisatoren werden in einer Menge von insgesamt 0,1 bis 5, vorzugsweise 0,5 bis 3 Gew.-% (bezogen auf die gesamte Formmasse) eingesetzt.
- Als Füllstoffe dienen beispielsweise Asbestfasern, Glasfasern, Glaspulver, Graphit, Ruß, Metallpulver, Metalloxide, Silikate, Carbonate und Molybdän(IV)-sulfid. Die Menge des Füllstoffes beträgt 10 bis 70, vorzugsweise 20 bis 40 Gew.-% (bezogen auf die gesamte Formmasse).
- Die erfindungsgemäßen Formmassen aus dem Polyoxymethylen A, der Elastomerkomponente B und dem Verarbeitungshilfsmittel C zeichnen sich dadurch aus, daß ihre mechanischen Eigen-

schaften, insbesondere ihre Schlagzähigkeit im Vergleich zu den bereits erwähnten Zweier-Gemischen aus Polyoxymethylen und einer Elastomerkomponente weiter verbessert sind. Dies synergistische Verhalten von als Einzelkomponenten ebenfalls wirksamen Elastomeren war bei dem sehr unterschiedlichen chemischen Aufbau der Komponenten nicht zu erwarten. Überraschend ist ferner die Tatsache, daß die Homogenisierung der erfindungsgemäßen Dreier-Mischungen mit bedeutend geringeren Scherkräften im Mischaggregat erreicht werden kann, als es beispielsweise in der DE-OS 17 69 560 für Zweier-Mischungen beschrieben wird. Vorteilhaft an den erfindungsgemäßen Formmassen ist weiterhin, daß die Bedingungen bei der thermoplastischen Verarbeitung zu geformten Gegenständen in weiten Grenzen variiert werden können, ohne daß daraus schlechtere Zähigkeitseigenschaften resultieren.

Die erfindungsgemäße Formmasse läßt sich mechanisch, z.B. durch Zerhacken oder Mahlen, zu Granulaten, Schnitzeln, Flocken oder Pulver zerkleinern. Sie ist thermoplastisch und wird durch Spritzgießen, Strangpressen, Schmelzspinnen oder Tiefziehen verarbeitet. Sie eignet sich als technischer Werkstoff zur Herstellung von Halbzeug und Fertigteilen, wie Formkörpern, z.B. Bändern, Stäben, Platten, Filmen, Rohren und Schläuchen, sowie Maschinenteilen, z.B. Gehäusen, Zahnrädern, Lagerteilen und Steuerelementen.

Die nachfolgenden Beispiele beschreiben die vorliegende Erfindung.

Die in diesen Beispielen benutzten Größen wurden wie folgt bestimmt:

RSV-Wert

a) Polyoxymethylen: Messung in Butyrolacton, stabilisiert

mit 2 Gew.-% Diphenylamin, bei 140°C in einer Konzentration von 0,5 g/100 ml.

- 5 b) Komponente C: Messung in Phenol/Tetrachlorkohlenstoff-Mischung im Gewichtsverhältnis 3 : 2 bei 25°C in einer Konzentration von 1 g/100 ml.

Schmelzindex: Messung bei 190°C und 2,16 kp Belastung entsprechend ASTM-D-1238.

- 10 Molekulargewicht: Bestimmung nach der gelchromatischen Methode.

Durometer-Härte: Nach ASTM-D-2240.

15

Erweichungspunkt: Messung nach der sogenannten Ring-Kugel-Methode (ASTM-E-28).

- 20 Dichte: Nach DIN 53479.

- 25 Schlagzähigkeit: Messung mit Hilfe eines Falltests. Die jeweils zu prüfende Platte wird dabei auf einen Rahmen aufgespannt und einer Schlagbeanspruchung dadurch ausgesetzt, daß man einen Fallhammer mit einem Gewicht von 500 g, dessen auf-
treffender Teil als Halbkugel mit einem Durchmesser von 2 cm
ausgebildet ist, aus verschiedenen Höhen reibungsarmgeführt
senkrecht auf die Platte fallen läßt. Als Maß für die
Schlagzähigkeit wird die Höhe angegeben, bei der 50 % der
30 Platten zerstört werden (Mittelwert aus 25 Fallversuchen).
Die maximale Fallhöhe beträgt 250 cm.

Beispiele

- 35 Verschiedene Gewichtsanteile der Komponenten A (Polyoxymethylen), B (Elastomer) und C (Verarbeitungshilfsmittel)

werden in Pulver- oder Granulatform, gegebenenfalls unter Zusatz von geeigneten Stabilisatoren, bei Zimmertemperatur gemischt, in einem Zweischnellenextruder bei 200°C aufgeschmolzen, homogenisiert und als Strang ausgepreßt. Die Verweilzeit im Extruder beträgt ca. 4 Minuten. Der Strang wird in kurze Stücke geschnitten und das erhaltene getrocknete Granulat auf einer Spritzgußmaschine zu Platten von 60 x 60 x 2 mm verarbeitet.

10 1. Komponente A I

Copolymerisat aus 98 Gew.-% Trioxan und 2 Gew.-% Ethylenoxid, das primäre Alkoholendgruppen aufweist und einen RSV-Wert von 0,8 dl · g⁻¹, eine Dichte von 1,41 g · cm⁻³ und einen Kristallitschmelzpunkt von 166°C besitzt.

Als Stabilisator diente 0,1 % Calcium-Ricinoleat und 0,5 % 1,6-Bis- β -(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)-propionyloxy γ -hexan.

20

2. Komponente A II

Copolymerisat entsprechend A I, jedoch mit einem RSV-Wert von 1,1 dl · g⁻¹.

25

3. Komponente A III

Copolymerisat entsprechend A I, jedoch mit einem RSV-Wert von 0,63 dl · g⁻¹.

30

4. Komponente A IV

Polyformaldehyd, dessen Halbactalendgruppen durch Umsetzung mit Essigsäureanhydrid verschlossen sind und der einen RSV-Wert von 0,8 dl · g⁻¹, eine Dichte von 1,43 g · cm⁻³ und einen Kristallitschmelzpunkt von 181°C

35

besitzt. Als Stabilisator diente 1 % Mischpolyamid aus Caprolactam, Hexamethyldiamin, Adipinsäure und Sebacinsäure und 0,3 % Bis- β -(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)-propionyloxy γ -hexan.

5

5. Komponente B I

10 Copolymerisat aus Ethylen und Vinylacetat mit einem Vinylacetat-Anteil von 32 - 34 Gew.-%, das einen Schmelzindex von 22 - 28 g/10 Min. aufweist. Die Dichte beträgt $0,957 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ und die Durometer-Härte 67 A. Erweichungspunkt = 116°C .

15

6. Komponente B II

Copolymerisat aus Ethylen und Vinylacetat mit einem Vinylacetat-Anteil von 27 - 29 Gew.-%, das einen Schmelzindex von 125 - 127 g/10 Min. aufweist. Die Dichte beträgt $0,949 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ und die Durometer-Härte 67 A. Erweichungspunkt = 88°C .

20

7. Komponente C I

25 Copolyester, der aus 390 Gewichtsteilen Terephthalsäuredimethylester, 100 Gewichtsteilen Isophthalsäuredimethylester, 195 Gewichtsteilen Butandiol-1,4 und 447 Gewichtsteilen Polyoxolan mit einem Molekulargewicht von 1000 (Zahlungsmittel) hergestellt wurde. Seine Dichte beträgt $1,17 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Der RSV-Wert der Copolyester beträgt $2,78 \text{ dl} \cdot \text{g}^{-1}$ und die Durometer-Härte 92 A.

30

30

8. Komponente C II

5 Copolyester entsprechend C I ohne Verwendung von Iso-phthalsäuredimethylester. Die Durometer-Härte beträgt in diesem Fall 55 D bzw. 97 A. Die Dichte beträgt $1,20 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

9. Komponente C III

10 Copolyester entsprechend C II mit einer Durometer-Härte von 63 D und 100 A. Dichte $1,22 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

10. Komponente C IV

15 Polyesterurethan mit einer Durometer-Härte 78 A, einer Dichte von $1,18 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ und einer Vicat-Erweichungstemperatur (ASTM-D-1525) von 90°C .

11. Komponente C V

20 Polyesterurethan, Durometer-Härte 55 D, Dichte = $1,22 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, Vicat-Erweichungstemperatur = 160°C .

Beispiel Nr.	Komponente in Gewichtsprozent			Fallhöhe /cm/
	Polyoxy- methylen	Elastomer	Verarbeitungs- hilfsmittel	
5 Vergleich	100 A I	-	-	19
Vergleich	92 A I	8,0 B I	-	213
Vergleich	92 A I	-	8,0 C I	160
1	92 A I	4,0 B I	4,0 C I	>250
2	92 A I	7,2 B I	0,8 C I	>250
10 3	92 A I	7,9 B I	0,1 C I	220
Vergleich	95 A I	5,0 B I	-	180
Vergleich	95 A I	-	5,0 C I	135
4	95 A I	2,5 B I	2,5 C I	>250
5	95 A I	4,5 B I	0,5 C I	>250
15 6	95 A I	4,9 B I	0,1 C I	225
Vergleich	97 A I	3,0 B I	-	181
Vergleich	97 A I	-	3,0 C I	80
7	97 A I	2,0 B I	1,0 C I	238
8	97 A I	2,5 B I	0,5 C I	214
20 9	97 A I	2,75 B I	0,25 C I	230
10	97 A I	2,85 B I	0,15 C I	240
11	97 A I	2,95 B I	0,05 C I	246
Vergleich	99 A I	1,0 B I	-	71
Vergleich	99 A I	-	1,0 C I	29
25 12	99 A I	0,99 B I	0,01 C I	110
Vergleich	97 A I	3,0 B II	-	120

Beispiel		Komponente in Gewichtsprozent			Fallhöhe /cm/
Nr.		Polyoxy- methylen	Elastomer	Verarbeitungs- hilfsmittel	
5	Vergleich	97 A I	-	3,0 C I	80
	13	97 A I	1,5 B II	1,5 C I	>250
	14	97 A I	2,55 B II	0,45 C I	>250
10	Vergleich	97 A I	3,0 B I	-	181
	Vergleich	97 A I	-	3,0 C II	60
	15	97 A I	2,85 B I	0,15 C II	>250
	16	97 A I	2,25 B I	0,75 C II	>250
	Vergleich	97 A I	3,0 B I	-	200
15	Vergleich	97 A I	-	3,0 C III	39
	17	97 A I	2,25 B I	0,75 C III	>250
	18	97 A I	2,85 B II	0,15 C II	240
	19	97 A I	2,55 B II	0,45 C III	>250
	Vergleich	97 A I	-	3,0 C IV	45
20	20	97 A I	2,85 B I	0,15 C IV	230
	Vergleich	97 A I	-	3,0 C V	60
	21	97 A I	2,85 B I	0,15 C V	200
	Vergleich	100 A II	-	-	14
	Vergleich	97 A II	3,0 B I	-	48
25	Vergleich	97 A II	-	3,0 C I	18
	22	97 A II	2,85 B I	0,15 C I	59
	Vergleich	100 A III	-	-	35
	Vergleich	97 A III	3,0 B I	-	210
	Vergleich	97 A III	-	3,0 C I	96

Beispiel Nr.	Komponenten in Gewichtsprozent			Fallhöhe [cm]
	Polyoxy- methylen	Elastomer	Verarbeitungs- hilfsmittel	
5				
23	97 A III	2,85 B I	0,15 C I	> 250
Vergleich	100 A IV	-	-	< 13
Vergleich	97 A IV	3,0 B I	-	150
10 Vergleich	97 A IV	-	3,0 C I	25
24	97 A IV	2,55 B I	0,45 C I	> 250

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.